

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-022693

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 07-168488

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 04.07.1995

(72)Inventor : WATANABE SHOICHIRO
HASHIMOTO AKIRA
SUGIMOTO TOYOJI

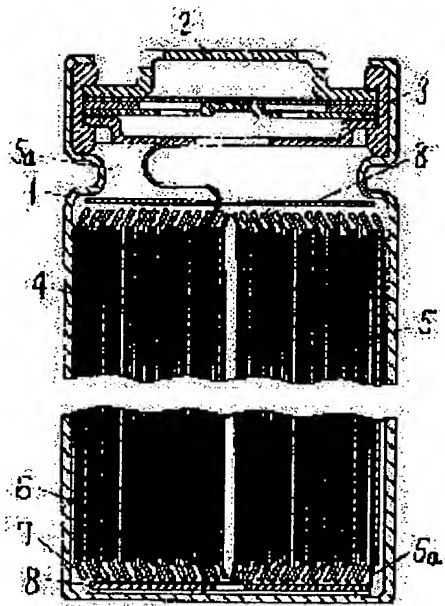
(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, POSITIVE ACTIVE MATERIAL THEREOF, AND MANUFACTURE OF POSITIVE PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having the excellent charging and discharging cycle characteristic by preventing the pulverization of LiCoO_2 as the positive electrode active material at the time of charging and discharging a battery.

SOLUTION: After heating the cobalt hydroxide formed of secondary particles, which are respectively formed of multiple fine crystal particles at $0.1\text{-}10\mu\text{m}$ of unidirectional diameter, so as to obtain Co_3O_4 , this Co_3O_4 is mixed with lithium salt at 1.0 of CO/Li atomic ratio. A positive plate 5 is formed by mixing the powder of LiCoO_2 , acetylene black, fluoro-resin binder at 10, 7, 3 part by weight, and suspended in the

carboxymethylcellulose solution so as to be formed into the paste. Both surfaces of an aluminum foil is coated with this paste, and heated, and rolled at 10.0 1 of I003/I004 in the plate condition, and the positive plate is thereby formed. The positive plate 5 and a negative plate 6 are spirally wound through a separator 7, and housed in a battery case 1, and a plate group 4 is filled with the electrolyte so as to form a battery.



BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3362564

[Date of registration] 25.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-22693

(43) 公開日 平成9年(1997)1月21日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	C
4/04			4/04	A
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-168488	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成7年(1995)7月4日	(72) 発明者	渡邊 庄一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	橋本 彰 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(72) 発明者	杉本 豊次 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 池本 智之 (外1名)

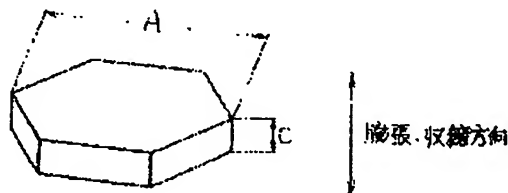
(54) 【発明の名称】 非水電解液電池およびその正極活性物質と正極板の製造法

(57) 【要約】

【目的】 正極活性物質である LiCoO_2 が電池充放電時において微粉化することを防止して充放電サイクル特性に優れた電池を提供する。

【構成】 正極活性物質である LiCoO_2 の粒子形状、極板における粒子配向性を制御するものである。また、原材料であるコバルト水酸化物の粒子形状と LiCoO_2 の合成条件を制御するものである。

A...六角平面部最長長さ
C...六角板の高さ



(2)

特開平9-22693

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】負極板と、 LiCoO_2 を正極活物質とした正極板と、
前記負極板と正極板との間にセパレータを介してなる非水電解液電池において、

前記正極活物質は板状の微小結晶粒子が多数集した二次粒子からなり、前記微小結晶粒子のSEM観察における定方向径（Ferret diameter）が0.1～10 μm の範囲にあって、

正極板状態で、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の（003）面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta = 44 \sim 46$ 度付近の（104）面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} が5以上40以下である非水電解液電池、

【請求項2】正極活物質の微小結晶粒子は六角板状粒子である請求項1記載の非水電解液電池、

【請求項3】正極活物質の微小結晶粒子が六角板状粒子であり、その六角板の六角平面部の最長長さAと、六角板の高さCの比 C/A が0.05～0.5の範囲にある請求項1記載の非水電解液電池、

【請求項4】SEM観察における定方向径（Ferret diameter）が0.1～10 μm の範囲にある微小結晶粒子が多数集した二次粒子からなるコバルト水酸化物を熱処理し、 Co_3O_4 を得る工程と、
前記 Co_3O_4 をリチウム塩と Co/Li 原子比が1.0～1.07となるように混合し、この混合物を熱処理して LiCoO_2 、もしくは Li_2CoO_2 と Co_3O_4 の混合物を得る工程とからなる非水電解液電池用正極活物質の製造法、

【請求項5】リチウム塩は炭酸リチウムもしくは水酸化リチウムである請求項4記載の非水電解液電池用正極活物質の製造法、

【請求項6】コバルト水酸化物は、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とする粉末X線回折によって測定される $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の（001）面回折ピーク強度 I_{001} と、 $2\theta = 36 \sim 38$ 度付近の（101）面回折ピーク強度 I_{101} との強度比 I_{001}/I_{101} が0.9以上1.7以下の範囲である請求項4記載の非水電解液電池用正極活物質の製造法、

【請求項7】コバルト水酸化物の微小結晶粒子は六角板状粒子である請求項4記載の非水電解液電池用正極活物質の製造法、

【請求項8】コバルト水酸化物の微小結晶粒子は六角板状粒子であり、その六角板の六角平面部の最長長さAと、六角板の高さCの比 C/A が0.05～0.5の範囲にある請求項4記載の非水電解液電池用正極活物質の製造法、

【請求項9】SEM観察における定方向径（Ferret diameter）が0.1～10 μm の範囲にある微小結晶粒子が多数集した二次粒子からなるコバルト

2

水酸化物を熱処理して Co_3O_4 を得る工程と、

前記 Co_3O_4 をリチウム塩と Co/Li 原子比が1.0～1.07の範囲で混合し、この混合物を熱処理して LiCoO_2 、もしくは Li_2CoO_2 と Co_3O_4 の混合物を得る工程と、

前記 LiCoO_2 、もしくは Li_2CoO_2 と Co_3O_4 の混合物からなる正極活物質を金属箔に塗布して極板を構成する工程と、

この極板を熱処理する工程と、

10 極板を圧延し極板状態で、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の（003）面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta = 44 \sim 46$ 度付近の（104）面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} が5以上40以下となるようにした非水電解液電池用正極板の製造法、

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池およびその正極活物質の製造法に関するものであり、特にその電池特性改善に関するものである、

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急激に進んでいる。現在、これら電子機器の駆動用電源としての役割を、ニッケル-カドミウム電池あるいは密閉型小型鉛蓄電池が担っているが、ポータブル化、コードレス化が進出し、定着するにしがた。駆動用電源となる二次電池の高エネルギー密度化、小型軽量化の要望が強くなっている、

【0003】また、近年は携帯電話用の電源として注目されており、急速な市場の拡大と共に、通話時間の長期化、サイクル寿命の改善への要望は非常に大きいものとなっている、

【0004】このような状況から、高い充放電電圧を示すリチウム複合遷移金属酸化物例えば LiCoO_2 を正極活物質に用い、リチウムイオンの挿入、離脱を利用した非水電解液二次電池が提案されている。（例えば特開昭63-59507号公報）

特に LiCoO_2 について例えば特開平1-304664号公報、平5-151998号公報、平5-54888号公報ではその製法や形状、粒子の大きさ等が報告されている、

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これまで報告されている LiCoO_2 を正極活物質に用いた非水電解液二次電池では、充放電サイクルを繰り返す行うことにより、その電池放電容量が徐々に減少するサイクル劣化の問題が明らかとなった、

【0006】本発明者らが、十分検討を重ねた結果、このような特性劣化は以下のことが原因であることがわかった、

(3)

特開平9-22693

3

【0007】すなわち、サイクル劣化した電池を分解し、極板の観察を行った結果、充放電サイクルを繰り返した正極板では、正極活物質の微粉化が起こっていることが判明した。

【0008】 LiCoO_2 は電池の充放電にともない、その格子定数変化する事が報告されており(J. N. Reimers and J. R. Dahn J. Electrochem. Soc., 2091, vol. 139 (1992))、特に結晶のC軸方向の膨張収縮が大いことが知られている。

【0009】このように充放電サイクルを繰り返すことによって活物質が膨張、収縮し、粒子の微細化や、極板からの脱落が生じ、これによって充放電に参与できる活物質量が減少することがわかった。

【0010】本発明の目的は、上記正極に関する問題点の解決を図るものであり、特定の原料を用いて合成することによって、より良い正極活物質を提供し、且つ、特定の正極活物質の粒径、粒子形状、充填方法を用いることによって、充放電特性の優れた非水電解液二次電池を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、 LiCoO_2 を正極活物質とした正極板において、微小結晶粒子が多数集合した二次粒子からなる正極活物質を用い、前記微小結晶粒子のSEM観察における定方向径(Feret diameter)を0.1~10 μm の範囲とし、更に、正極板状態でCuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta=18\sim20$ 度付近の(003)面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta=44\sim46$ 度付近の(104)面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} が5以上40以下として極板表面に(003)面を強く配向させたものである。

【0012】なお、正極板そのもののX線回折の測定は、成型した正極板の平面をX線装置の試料台に平行に設置して行った。

【0013】正極活物質は、一次粒子である微小結晶粒子の形状が六角板状であり、この六角板状粒子が多数集合して二次粒子を形成しているとともに、前記六角板状粒子は六角平面部の最長長さAと六角板の高さCの比C/Aが0.05~0.5の範囲にあることが望ましい。

【0014】このような粒径、粒子形状および結晶配向性を有する正極活物質 LiCoO_2 の製造法として、定方向径(Feret diameter)が0.1~10 μm の範囲にある微小結晶粒子が多数集合した二次粒子からなるコバルト水酸化物を、熱処理して Co_2O_3 にした後、リチウム塩と Co/Li 原子比が1.0~1.07となるように混合し、この混合物を熱処理して LiCoO_2 、もしくは LiCoO_2 と Co_2O_3 の混合物を得るものである。コバルト水酸化物は、CuK α を線源とする粉末X線回折によって測定される $2\theta=18\sim2$

4

0度付近の(001)面回折ピーク強度 I_{001} と、 $2\theta=36\sim38$ 度付近の(101)面回折ピーク強度 I_{101} との強度比 I_{001}/I_{101} が0.9以上1.7以下の範囲であることが望ましい。

【0015】また、前記コバルト水酸化物は、一次粒子である微小結晶粒子の形状が六角板状であり、この六角板状粒子が多数集合して二次粒子を形成しているとともに前記六角板状粒子は六角平面部の最長長さAと六角板の高さCの比C/Aが0.05~0.5の範囲にあると更に良好な結果が得られる。

【0016】そして、上記の方法によって合成された正極活物質を、A1等を主体とする金属箔電極箔の両面に塗布して極板を構成した後、170~320℃の温度範囲の間で前記極板を熱処理し、さらにローラプレスにより、前記正極活物質を前記金属箔電極箔表面に埋没せながら圧延し、正極板のCuK α を線源とするX線回折によって測定される $2\theta=18\sim20$ 度付近の(003)面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta=44\sim46$ 度付近の(104)面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} が5以上40以下となるようにして六法晶の結晶である LiCoO_2 の(003)面が正極板表面と平行に配向するようにしたものである。

【0017】なお、一次粒子径の測定法として、SEM観察における定方向径(Feret diameter)を採用しており、これはSEM写真において様々な方向を向いた粒子の径をある一定方向から読みとり、平均した物である。(参考文献：粉末工学の基礎 p.285 (日刊工業新聞社編))

【0018】

【作用】このように板状の微小な結晶粒から構成される正極活物質は、その一次粒子径が0.1~10.0 μm と小さいため、その粒子自体が充放電に伴う膨張収縮による微細化の影響を受けにくく、更に極板表面に(003)面を強く配向させるため、膨張収縮が極板と垂直な方向に集中させる事が可能となり、活物質同士での衝突等によって引き起こされる活物質の脱落を防止する事が可能となる。

【0019】更に、前記正極活物質の形状が六法晶の結晶である LiCoO_2 の単位格子が結晶成長した六角板状粒子であり、これが多数集合して二次粒子を形成することにより一次粒子内での膨張収縮方向も、一方向に集中させることが可能となり、更に極板からの活物質の脱落を防止することが容易となる。

【0020】とくに六角板状粒子の六角平面部の最長長さAと、六角板の高さCの比C/Aが0.05~0.5の範囲に限定すると、扁平型の粒子となり、特に単位格子の膨張収縮方向であるC軸方向の影響を受けにくい。また、このような扁平型の粒子を集電体上に構成した場合には、極板表面上に粒子が同一方向で配列し易く(003)面が特に配向し易くなる。このため、更に良好な

(4)

特開平9-22693

5

サイクル特性が実現できる。

【0021】また、このようなサイクル特性の良好な活物質の製造方法として、 LiCoO_2 の原料に同じ六方晶の結晶であるコバルト水酸化物を用い、その一次粒子径を $0.1 \sim 10.0 \mu\text{m}$ として水分、不純物を除去するための熱処理を行って Co_2O_3 とした後、リチウム塩を Co/Li 原子比 $1.0 \sim 1.07$ となるように混合して合成することにより、リチウムがコバルトホスト内に並散する形で合成が進行し、元の粒子形状を維持したまままで合成させることが可能となる。

【0022】このコバルト水酸化物が $\text{CuK}\alpha$ を線源とする粉末X線回折において測定される $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の(001)面回折ピーク強度 I_{001} と、 $2\theta = 36 \sim 38$ 度付近の(101)面回折ピーク強度 I_{101} との強度比 I_{001}/I_{101} が 0.9 以上 1.7 以下と、合成後の LiCoO_2 の(003)面に相当する(001)面が強く配向する粒子を Co 原料として用いることによって、より容易に(003)面の配向性の強い LiCoO_2 を合成することができる。

【0023】また、コバルト水酸化物の一次粒子の形状が、六方晶が結晶成長した六角板状とすることによって、同様の形状を有する LiCoO_2 の合成が容易である。

【0024】この六角板状粒子は、六角平面部の最長長さ A と六角板の高さ C の比 C/A が $0.05 \sim 0.5$ の範囲にあるとサイクル特性が著しく改善できる。

【0025】そして、結晶面が配向し易い粒子を、 A 等を主体とする金属集電体箔両面に塗布して極板を構成した後、 $170 \sim 320^\circ\text{C}$ の温度範囲の間で前記極板を熱処理し、ついでローラープレスにより、前記正極活物質を前記金属集電体表面に埋没させながら圧延すると、集電性、合剤の保持性が向上できる。

【0026】更に、ローラープレスにて圧延することによって、活物質粒子がより配向することが可能となり、サイクル特性に優れた非水電解液二次電池を表現することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0028】(実施例1)図2に本実施例で用いた円筒系電池の縦断面図を示す。図1において1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極板5および負極板6がセパレータ7を介して複数回渦巻状に巻回されてケース内に収納されている。そして上記正極板5からは正極アルミリード5aが引き出されて封口板2に接続され、負極板6からは負極ニッケルリード6aが引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。8は絶縁リングで極板群4の上下部にそれぞれ設けられている。

5

【0029】以下、負極板6、電解液等について詳しく説明する。負極板6は、コークスを加熱処理した炭素粉100重量部に、フッ素樹脂系結合剤10重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこのペーストを厚さ 0.015 mm の銅箔の表面に塗布し、乾燥後 0.2 mm に圧延し、幅 37 mm 、長さ 280 mm の大きさに切り出して負極板とした。

【0030】以下、正極活物質の合成法について詳しく説明する。正極活物質は一次粒子が六角板状粒子であり、これらが多数集合して二次粒子を形成している。また、六角平面部の最長長さ A と六角板の高さ C の比 C/A の値は 0.2 であり、SEM観察における定方向径(Feret diameter)がそれぞれ $0.07, 0.1, 1.2, 6.1, 8.7, 16.3 \mu\text{m}$ であるコバルト水酸化物を 250°C で10時間熱処理し、得られたコバルト水酸化物を、炭酸リチウムと原子比が1対1になるように混合して、ついで酸化還元処理において 900°C で10時間焼成し、目的とする LiCoO_2 を合成した。

【0031】尚、上記コバルト水酸化物の $\text{CuK}\alpha$ を線源とする粉末X線回折を測定した結果、 $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の(001)面回折ピーク強度 I_{001} と、 $2\theta = 36 \sim 38$ 度付近の(101)面回折ピーク強度 I_{101} との強度比 I_{001}/I_{101} は 1.3 であった。

【0032】合成によって得られた LiCoO_2 は、SEM観察における定方向径がそれぞれ $0.05, 0.1, 1.0, 5.2, 8.3, 15.2 \mu\text{m}$ であり、原料であるコバルト水酸化物の形状をほぼ維持しており、合成時にリチウムがコバルトの構造を穿入することなく内部に並散し、反応が進行している事が確認できた。

【0033】次に、正極板の製造法を説明する。正極板は、まず正極活物質である LiCoO_2 の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結合剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にする。このペーストをアルミニウム(A1)箔の両面に塗布し、 250°C で熱処理を行った後、圧延を行った。

【0034】圧延はローラー式圧延機を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の(003)面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta = 44 \sim 46$ 度付近の(104)面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} が 10.0 ± 1 になるように繰り返して圧延を行い、正極板5とした。

【0035】そして正極板と負極板を、セパレータを介して渦巻上に巻回し、直径 13.8 mm 、高さ 50 mm の電池ケース内に収納した。

【0036】電解液には炭酸エチレンと炭酸ジエチルの等容積混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム1モル/1の割合で溶解したものをを用いて極板群4に注入した後、

(5)

特開平9-22693

7

電池を密封し、試験電池とした。

【0037】このようにして作成した電池をそれぞれ電池A、B、C、D、E、Fとした。

（実施例2）一次粒子が六角板状粒子からなる微小な結晶粒子であり、これらが多数集合して二次粒子を形成しているとともに前記六角板状粒子の六角平面部の最長長さAと六角板の高さCの比C/Aがそれぞれ0.02、0.05、0.5、1.0であって一次粒子のSEM観察における定方向径が1.0μmであるコバルト水酸化物を原料とした他は（実施例1）と同様に電池を作成した。

【0038】上記コバルト水酸化物のCuKαを線源とする粉末X線回折を測定した結果、 $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の(001)面回折ピーク強度 I_{001} と、 $2\theta = 36 \sim 38$ 度付近の(101)面回折ピーク強度 I_{101} との強度比 I_{001}/I_{101} はそれぞれ0.7、1.0、1.5、2.0であった。

【0039】上記各電池をそれぞれ電池G、H、I、Jとした。

（実施例3）一次粒子が六角板状粒子であり、これらが多数集合して二次粒子を形成しているとともに、六角平面部の最長長さAと六角板の高さCの比C/Aが0.2であり、一次粒子のSEM観察における定方向径が1.0μmであるコバルト水酸化物を原料とした。

【0040】そして、これを250℃で10時間熱処理して得られたコバルト酸化物を、炭酸リチウムとCo/Li原子比0.9、0.95、1.05、1.10になるように混合し、酸化雰囲気において900℃で10時間焼成して目的とする $LiCoO_2$ を合成した。

【0041】合成された $LiCoO_2$ は、Co/Li原子比が1.05、1.10であるものについては、ほぼ原料であるコバルト水酸化物と同等の形状であることが確認できた。

【0042】また、粉末X線回折の結果からこれらの試料は過剰のCoが、 Co_2O_3 として残留していることが確認できた。

【0043】Co/Li原子比が0.9、0.95であるものについては、過剰のリチウムが純結し、一次粒子の粒径がそれぞれ18μm、12μmと著しく凝集、成長して大きくなり、また粒子形状もほぼ塊状となった。

【0044】上記に示した $LiCoO_2$ を正極活物質として用いる他は（実施例1）と同様に電池を作成した。

【0045】上記各電池をそれぞれ電池K、L、M、Nとした。

8

（実施例4）一次粒子が六角板状粒子であり、これが多数集合して二次粒子を形成しているとともに、前記六角板状粒子の六角平面部の最長長さAと六角板の高さCの比C/Aが0.2であり、一次粒子のSEM観察における定方向径が1.0であるコバルト水酸化物を原料として（実施例1）と同様に正極活物質 $LiCoO_2$ を合成した。そして、 $LiCoO_2$ の粉末100重量部に、アセチレンブラック3重量部、フッ素樹脂系結着剤7重量部を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。このペーストをアルミ箔の両面に塗着し、250℃で熱処理を行った後、ローラー式圧延機を使用し、CuKαを線源とするX線回折によって測定される $2\theta = 18 \sim 20$ 度付近の(003)面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta = 44 \sim 46$ 度付近の(104)面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} がそれぞれ1.5、6.0、20.0、35.0、50.0になるように繰り返して圧延を行い、正極板5とした。

【0046】上記正極板を用いる他は（実施例1）と同様に電池を作成した。上記各電池をそれぞれ電池O、P、Q、R、Sとした。

【0047】（比較例1）一次粒子の形状が塊状であり、一次粒子のSEM観察における定方向径が1.0μmであるコバルト水酸化物を原材料とする他は（実施例1）と同様に $LiCoO_2$ を合成した。原料に塊状の物を用いた場合、合成により得られる $LiCoO_2$ もほぼ塊状の物が得られる事が確認できた。

【0048】上記 $LiCoO_2$ を正極活物質として用いる他は（実施例1）と同様に電池を作成した。

【0049】この電池を電池Tとした。

（比較例2）一次粒子径のSEM観察における定方向径が1.0μmである炭酸コバルトを原料として用いる他は（比較例1）と同様の電池を作成した。

【0050】上記電池を電池Uとした。このようにして作成した電池A～Uを20℃、充電終止電圧4.1V、放電終止電圧3.0V、100mAで充放電を繰り返し行い、サイクル充放電試験を行った。

【0051】本発明の実施例および比較例の電池のサイクル試験結果を（表1）に示す。尚、電池A～Uはそれぞれ30個組み立てて試験を行い、（表1）には平均値を示した。

【0052】

【表1】

(5)

特開平9-22693

9

10

電池	粒径 (μm)	形状 A/C	$\frac{I_{000}}{I_{100}}$	Co/Li 原子比	放電容量 (mAh)	
					540 μm	500 μm
A	0.05	0.2	10	1.0	485	386
B	0.1	0.2	10	1.0	489	403
C	1.0	0.2	10	1.0	603	485
D	5.2	0.2	10	1.0	510	451
E	6.3	0.2	10	1.0	508	402
F	15.2	0.2	10	1.0	497	362
G	1.0	0.02	10	1.0	482	364
H	1.0	0.05	10	1.0	485	452
I	1.0	0.5	10	1.0	502	478
J	1.0	1.0	10	1.0	504	401
K	18.0	塊状	10	0.9	495	301
L	12.0	塊状	10	0.95	490	322
M	1.0	0.2	10	0.05	438	385
N	1.0	0.2	10	1.10	412	374
O	1.0	0.2	1.5	1.0	487	352
P	1.0	0.2	6	1.0	482	423
Q	1.0	0.2	20	1.9	501	456
R	1.0	0.2	25	1.0	500	462
S	1.0	0.2	50	1.0	472	369
T	1.0	塊状	6	1.0	489	302
U	1.0	塊状	5	1.0	491	287

【0053】この試験結果から、結晶の一次粒子の定方向径（以下、粒子径）を比較した電池A、B、C、D、E、Fでは電池Aのように粒子径が0.1 μm より小さい場合、電池への充填性が悪く初期から放電容量が小さく、好ましくない。

【0054】また、粒子径が10 μm 以上の場合、粒子の微細化が起こり、サイクル特性が極端に悪いことが分かる。

【0055】このようにLiCoO₂の一次粒子の粒子径は0.1~10 μm であることが最も好ましい。

【0056】同様の粒子径1.0 μm で粒子の形状を比較した電池G、H、C、I、J、T、Uでは、六角板の六角平面部の最長長さAと、六角板の高さCの比C/Aが0.02と極端に扁平型の粒子の場合、充填性が低下し、初期の容量が小さくなるため好ましくない。

【0057】また、C/Aが1.0と結晶子のC軸方向が非常に成長した粒子の場合（電池J）、サイクル特性が低下しており、充放電に伴う結晶の膨張収縮の影響が強く影響した物と考えられる。

【0058】また、粒子形状そのものが塊状である電池T、Uは充放電に伴う結晶の膨張収縮の影響が強く影響するためサイクル特性が劣化している。

【0059】このように一次粒子は、六角板状粒子であり、これらが多数集合して二次粒子を形成することが望ましい。

【0060】また、六角板の六角平面部の最長長さAと

六角板の高さCの比C/Aが0.05~0.5の範囲であることが望ましい。

【0061】LiCoO₂の原料料としては、それ自体の粒子形状が六角板状粒子であり、これらが多数集合して二次粒子を形成しているコバルト水酸化物を用いることにより、上記のLiCoO₂粒子を合成することが可能であり、その粒子形状はC/Aが0.05~0.5の範囲にある場合に可能となる。

【0062】この範囲にあるコバルト水酸化物の粉末をCuK α を線源とする粉末X線回折によって測定すると、 $2\theta=18\sim20$ 度付近の(001)面回折ピーク強度 I_{000} と、 $2\theta=36\sim38$ 度付近の(101)面回折ピーク強度 I_{100} との強度比 I_{000}/I_{100} が0.9~1.7以下の範囲である場合に、上記の粒子形状と整合し、電池特性の優れたLiCoO₂を合成することが可能である。

【0063】LiCoO₂を合成する際のCo/Li原子比を比較した電池K、L、C、M、Nの場合では、K、Lのようにリチウムが過剰に存在すると、余分のリチウムがLiCoO₂一次粒子を凝集させ、粒子径が非常に大きくなる。このため、充放電サイクルにともない、粒子の微細化が起こり、容量低下が大きくなる。

【0064】また、Co/Li原子比が1.10とコバルトが過剰に存在すると充放電反応に関与しない四酸化三コバルトが残留するため、初期の放電容量が小さくなり好ましくない。

(7)

特開平9-22693

11

【0065】これらの結果から、 Co/L 原子比は1.0~1.07の範囲で合成することが望ましい。

【0066】極板における粒子の配向性を比較した電池O、P、C、Q、R、Sの場合、一次粒子の配向の程度を示す、X線回折によって測定される $2\theta=18\sim20$ 度付近の(003)面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta=44\sim46$ 度付近の(104)面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} が1.5とほぼ無配向の極板を用いた電池Oでは、サイクル特性が非常に悪く、充放電に伴い、極板合層からの活物質の脱落が生じているものと考えられる。

【0067】ピーク強度比 I_{003}/I_{104} が5.0と極端に配向させた電池Sでは、配向させるために、圧延を兼ねるため、極板自身の多孔度が小さくなり、電解液の含浸性が低下する。このため、初期の放電容量が小さくなり好ましくない。

【0068】これらの結果から Li_2CoO_2 を活物質とする極板の $\text{CuK}\alpha$ を線源とするX線回折によって測定される $2\theta=18\sim20$ 度付近の(003)面回折ピーク強度 I_{003} と、 $2\theta=44\sim46$ 度付近の(104)面回折ピーク強度 I_{104} との強度比 I_{003}/I_{104} は、5~4.0の範囲であることが好ましい。

【0069】なお、極板を構成する際に、 $170\sim320^\circ\text{C}$ のA1の熱処理を行うことによって、このような極板の配向性を制御する事が容易に行う事ができる。

【0070】上記実施例においては円筒型の電池を用いて評価を行ったが、角型など電池形状が異なっても同様の効果が得られる。

【0071】さらに、上記実施例において負極には炭素質材料を用いたが、本発明における効果は正極板において作用するため、リチウム金属や、リチウム合金、 FeO_2 、 WO_2 、 WO_3 等の酸化物など、他の負極材料を用*

12

*いても同様の効果が得られる。

【0072】また、上記実施例において電解質として六フッ化リン酸リチウムを使用した。他のリチウム含有塩、例えば過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、六フッ化ヒ酸リチウムなどでも同様の効果が得られた。

【0073】さらに、上記実施例では炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を用いたが、他の非水溶媒例えば、プロピレンカーボネートなどの環状エステル、テトラヒドロフランなどの環状エーテル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル、プロピオン酸メチルなどの鎖状エステルなどの非水溶媒や、これらの多元系混合溶媒を用いても同様の効果が得られた。

【0074】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明では活物質の一次粒子の形状や配向性を制御した正極板を用いることにより、充放電サイクル特性が優れた非水電解液二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

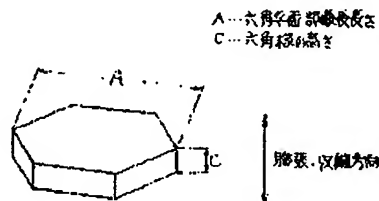
【図1】本発明の正極活物質の六角板粒子のモデル図

【図2】円筒型電池の縦断面図

【符号の説明】

- | | |
|----|---------|
| 1 | 電池ケース |
| 2 | 封口板 |
| 3 | 絶縁パッキング |
| 4 | 極板群 |
| 5 | 正極板 |
| 5a | 正極リード |
| 6 | 負極板 |
| 6a | 負極リード |
| 7 | セパレータ |
| 8 | 絶縁リング |

【図1】



BEST AVAILABLE COPY

(8)

特開平9-22693

【図2】

